



**METHOD FOR TREATING ELECTRICALLY CONDUCTIVE HIGH POLYMER FILM****Publication number:** JP1026648 (A)**Publication date:** 1989-01-27**Inventor(s):** HAGIWARA TSUNEO; YAMAURA MICHIO; DEMURA TOSHIO**Applicant(s):** AGENCY IND SCIENCE TECHN**Classification:****- international:** C08J5/18; C08G61/10; C08G61/12; C08J7/00; H01B1/12;  
C08J5/18; C08G61/00; C08J7/00; H01B1/12; (IPC1-  
7): C08G61/12; C08J5/18; C08J7/00; H01B1/12**- European:****Application number:** JP19870182132 19870723**Priority number(s):** JP19870182132 19870723**Also published as:** JP6025263 (B) JP1888303 (C)**Abstract of JP 1026648 (A)**

**PURPOSE:**To treat the titled film having improved electric conductivity and useful for various sensors, etc., by treating an electrically conductive high polymer film obtained by electrolytic oxidative polymerization with ultrasonic waves. **CONSTITUTION:**An electrically conductive high polymer film obtained by electrolytic oxidative polymerization is treated with ultrasonic waves. Further, the above-mentioned treatment is preferably carried out before and/or during and/or after drawing and orienting treatment. Furthermore, the afore-mentioned film is preferably treated by using a 5-membered heterocyclic compound (e.g. pyrrole or derivative thereof) as a monomer at -50--100 deg.C in an organic solvent and/or water.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-26648

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月27日

C 08 J 5/18  
C 08 G 61/12  
C 08 J 7/00  
H 01 B 1/12

N L J  
3 0 2

8720-4F  
2102-4J  
8720-4F  
Z-8222-5E

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 導電性高分子フィルムの処理方法

⑯ 特 願 昭62-182132

⑰ 出 願 昭62(1987)7月23日

⑱ 発 明 者 萩 原 恒 夫 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社中央研  
究所内  
⑱ 発 明 者 山 浦 道 雄 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社中央研  
究所内  
⑱ 発 明 者 出 村 敏 夫 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社中央研  
究所内  
⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

明 細 書

1. 発明の名称

導電性高分子フィルムの処理方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 電解酸化重合して得られる導電性高分子フィルムを超音波処理することを特徴とする導電性高分子フィルムの処理方法。
- (2) 超音波処理を、延伸配向処理前、及び／または延伸配向処理時、及び／または延伸配向処理後に行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の導電性高分子フィルムの処理方法。
- (3) 複素五員環化合物をモノマーとして用いて電解酸化重合して得られる導電性高分子フィルムを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の導電性高分子フィルムの処理方法。
- (4) 複素五員環化合物がピロール、ピロール誘導体及び／またはチオフェン、チオフェン誘導体であることを特徴とする特許請求の範囲第3項

記載の導電性高分子フィルムの処理方法。

- (5) 複素五員環化合物がピロール、ピロール誘導体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第4項記載のいずれかの導電性高分子フィルムの処理方法。
- (6) 有機溶媒及び／または水中で処理することを特徴とする特許請求の範囲第1項～第5項記載のいずれかの導電性高分子フィルムの処理方法。
- (7) -50℃-100℃で処理することを特徴とする特許請求の範囲第1項から第6項記載のいずれかの導電性高分子フィルムの処理方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

ベンゼンなどの芳香族化合物、複素六員環化合物、複素五員環化合物、アニリンなどの芳香族アミン化合物などは、電解酸化重合により容易に導電性高分子フィルムを与えるものとして最近特に注目を集めている。これらは電解重合時に同時にドーピングが起こり、高い電導度を示す重合体フィルムが直接得られ、また、その安定性も良好で

ある。これら重合体は電気化学的にドーパント量を出し入れすることも可能であり、広い範囲で導電性をコントロールすることが出来る。従ってこれらの性質を利用して、各種センサー、電池、エレクトロクロミック材料、電子デバイスなどの種々の用途が得られる。

これら電解酸化重合で得られる導電性高分子は高い電導度と機械的強度の点で優れている。しかしながら電導度については未だ十分とはいえない。この電導度を向上させる手段として我々は先に、ピロール重合体の延伸配向処理方法を見いだした。

しかるに更に電導度を向上させる方法について鋭意研究した結果、電解酸化重合して得られる導電性高分子フィルムを超音波処理することにより電導度が更に向上することを見だし、本発明を完成するに至った。

#### <発明の構成>

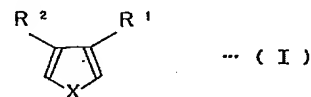
本発明は電解酸化重合して得られる導電性高分子フィルムを超音波処理することにより電導度を向上させることを特徴とする導電性高分子フィル

ムの処理方法である。

以下、本発明の具体的な内容について詳細に説明する。

本発明の導電性高分子フィルムは電解質存在下に芳香族化合物や複素環化合物、芳香族アミン化合物を電解酸化重合することにより重合物を陽極板上に析出させることにより得られる。しかも、この方法によると反応系に共存する陰イオンがドーパントとして取り込まれるため、新たに電子受容性化合物をドーピングしなくても高い導電性が発現する。

上記の芳香族化合物としてはベンゼン、アズレンなどが挙げられ、複素六員環化合物としてはピリダジンなどが挙げられる。複素五員環化合物としては下記の一般式 I で表わされる化合物およびこれらのオリゴマーが挙げられる。



[ここで、XはS、O、NR(Rは水素、低級ア

- 3 -

ルキル基又はフェニル基を表わす。)を表わし、R¹及びR²は互いに独立に水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表わす。]

具体的には、チオフェン、2,2'-ビチオフェン、3-メチルチオフェン、3-エチルチオフェンなどの3-アルキルチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン、3,4-ジエチルチオフェンなどの3,4-ジアルキルチオフェン、3-メトキシチオフェンなどの3-アルコキシチオフェン、3,4-ジメトキシチオフェンなどの3,4-ジアルコキシチオフェンなど；また、フラン、3-メチルフランなどの3-アルキルフラン、3,4-ジメチルフランなどの3,4-ジアルキルフランなど；ピロール、N-メチルピロール、N-エチルピロールなどのN-アルキルピロールやN-フェニルピロール、3-メチルピロールなどの3-アルキルピロール、3,4-ジメチルピロールなどの3,4-ジアルキルピロールなどが挙げられる。しかし、これに限定されるものではない。

また、電解酸化重合においては下記の電解質が

- 4 -

用いられる。即ち、無機、有機の酸およびこれらのテトラアルキルアンモニウム塩、無機、有機の酸のアルカリ金属塩などが挙げられる。具体的には、塩酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、リン酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、D-トールエンズルホン酸、ベンゼンスルホン酸などの有機酸、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロアルセネート、テトラブチルアンモニウムスルホネート、テトラエチルアンモニウムトリフルオロメチルスルボネート、テトラエチルアンモニウムD-トールエンズルホネート、リチウムトリフルオロメチルスルボネート、過塩素酸リチウム、D-トールエンズルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

重合溶媒としては、水や有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、アセトニトリル、ベンゾニト

- 5 -

-444-

- 6 -

リル、ニトロベンゼン、テトラヒドロフラン、ニトロメタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スルホラン、ジメトキシエタン等の前記電解質を溶解し易いものが好ましいが、必ずしもこれに限定されない。

モノマーは溶媒に対して 0.0001 モル/リットル～1 モル/リットル、好ましくは、0.001 モル/リットル～0.5 モル/リットルで用いられて重合が行なわれる。

電解質は溶媒に対して 0.0001 モル/リットル～1 モル/リットル、好ましくは、0.001 モル/リットル～0.5 モル/リットルが用いられる。

重合温度は $-50^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ が採用される。好適には $-50^{\circ}\text{C}$ から $50^{\circ}\text{C}$ が採用される。重合時間は、所望とする膜厚のフィルムが生成するために通電量と通電時間の関係から適宜選ばれる。

尚、この重合反応時に超音波処理すると更に好ましい。

前記条件により生成した導電性高分子フィルムはそれ自体高い導電性を示すが、超音波処理する

ことにより更に電導度が向上する。超音波処理は、重合して得た未延伸のものを直接行ってもよく、延伸配向処理時に超音波照射を行ってもよい。また、延伸配向処理を行った後に超音波照射を行ってもよい。更には、これらの処理は組み合わせて用いることが可能である。

本発明の超音波処理に用いる超音波発生器としては、超音波洗浄用のもの、生化学用に主として用いられる細胞破砕機用のもの等が手軽に用いられる。超音波の周波数は、特に限定されないが 20 KHz 以上のものが主として用いられる。超音波発生源のパワーは用いる装置との関係、用いる導電性高分子との関係から適宜選ばれる。

超音波照射は好適には水や有機溶剤が媒体として用いられる。有機溶剤としては、前記反応溶媒の他、アルコール類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤、ジメチルスルフェキシド、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、トリクロロエタンなどのハロゲン系溶剤、エーテル、ベンゼン、

- 7 -

トルエン等の芳香族系溶剤、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶剤が挙げられるが、超音波の振動を該導電性高分子に伝えるもので且つ導電性高分子を劣化させないものであれば特に限定を受けない。

超音波処理における媒体の温度は $-50^{\circ}\text{C}$ から $100^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

超音波照射時間は、超音波発生源のパワーに依存するが1分から2時間、好ましくは2分から1時間が採用される。

以下、実施例により本発明を詳述する。但し、本発明はこれに限定されない。電導度は銀ペーストを用いた四端子法により測定した。

#### 重合例 1

500 ml のセパラブルフラスコに陽極として白金板、陰極として白金ホイルを用いて、蒸留したてのプロピレンカーボネート 400 ml、水 4 ml の混合溶液、テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート 5.26 g (0.024 モル) を入れ、窒

素ガスを導入し脱酸素を行った。その後ピロール 1.61 g (0.024 モル) を入れた。 $-20^{\circ}\text{C}$ に冷却し窒素気流下、電流密度 0.125 mA/cm で 24 時間、電解酸化重合を行った。重合終了後生成した 30  $\mu\text{m}$  のフィルムを陽極板から剥離し、アセトニトリルで洗浄し、乾燥した。このものの電導度は 380 S/cm であった。

#### 重合例 2

500 ml のセパラブルフラスコに陽極としてガラス状カーボン板、陰極として白金ホイルを用いて、蒸留したてのプロピレンカーボネート 400 ml、水 4 ml の混合溶液、過塩素酸テトラエチルアンモニウム 9.18 g (0.024 モル) を入れ、窒素ガスを導入し脱酸素を行った。その後ピロール 1.61 g (0.024 モル) を入れた。 $-40^{\circ}\text{C}$ に冷却し窒素気流下、電流密度 0.125 mA で 24 時間、電解酸化重合を行った。重合終了後生成した 27  $\mu\text{m}$  のフィルムを陽極板上から剥離し、アセトニトリルで洗浄し、乾燥した。このものの電導度は 320 S/cm で

- 9 -

-445-

- 10 -

あった。

### 重合例 3

500mlのセパラブルフラスコに陽極として白金板、陰極として白金ホイルを用いて、蒸留したプロピレンカーボネート 400ml、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム 8.68 g (0.024モル)を入れ、窒素ガスを導入し脱酸素を行った。その後 3,4-ジメトキシチオフェン 3.46 g (0.024モル)を入れた。15℃で窒素気流下、電流密度 0.25 mAで8時間、電解酸化重合を行った。重合終了後生成した17μmのフィルムを陽極板上から剥離し、アセトニトリルで洗浄し、乾燥した。このものの電導度は50 S/cmであった。

### 実施例 1-5

重合例1で得たピロール重合体フィルムを各種媒体中に浸漬し、プランソン B 220H型 (45 KHz, 180W) 超音波発信器を用いて超音波照射を所定時間行い、ついで超音波を照射しながら

5分間かけて延伸処理を行った。延伸処理後フィルムをアセトニトリルで洗浄し、150℃で5分間緊張下で熱固定を行い冷却後、電導度を測定した。尚以下の実施例、比較例においても延伸加工後同様の処理を行った。

実施例No	延 伸 媒 体	照射時間 (分)	延伸温度 (℃)	延伸倍率 (倍)	延伸方向電導度 (S/cm)
1	プロピレンカーボネート	10	40	2.0	1,323
2	"	10	"	2.3	1,508
3	"	10	"	2.5	1,559
4	"	3	80	2.5	1,470
5	アセトニトリル	30	-20	2.3	1,408

### 比較例 1

重合例1で得たピロール重合体フィルムをプロピレンカーボネート中に浸漬し、超音波照射しないで延伸処理を行った。このとき延伸倍率 2.0倍

- 1 1 -

で、電導度は 1,125 S/cmであった。

超音波を照射しながら延伸することの効果が認められた。

### 実施例 6-8

重合例2で得られたフィルムを前記超音波発信器を用いて超音波を10分間照射後、更に超音波を照射しながら5分間かけて延伸処理した。

実施例No	延 伸 媒 体	延伸温度 (℃)	延伸倍率 (倍)	延伸方向電導度 (S/cm)
6	プロピレンカーボネート	40	2.3	1,128
7	"	80	2.3	1,086
8	水	25	2.2	1,056

### 比較例 2

重合例2で得たピロール重合体フィルムをプロピレンカーボネート中に浸漬し、超音波照射をし

ないで延伸処理を行った。このとき延伸倍率 2.0で、電導度は 856 S/cmであった。

### 実施例 9

重合例3で得られたフィルムを実施例1の超音波発信器を用いて超音波を10分間照射後、更に超音波を照射しながら5分間かけて延伸処理した。

実施例No	延 伸 媒 体	延伸温度 (℃)	延伸倍率 (倍)	延伸方向電導度 (S/cm)
9	プロピレンカーボネート	室温	1.4	120

### 比較例 3

重合例3で得た 3,4-ジメトキシチオフェン重合体フィルムをプロピレンカーボネート中に浸漬し、超音波照射をしないで延伸処理を行った。このとき延伸倍率 1.4倍で電導度は 109 S/cmであった。

- 1 3 -

- 1 4 -

## 実施例 10-15

重合例 1 で得たピロール重合体フィルムをそのまま各種媒体中に浸漬し、実施例 1 の超音波発振器を用いて超音波照射を行った。

実施例No	媒体	温度 (℃)	超音波照射時間 (分)	電導度 (S/cm)
10	プロピレンカーボネート	40	3	423
11	"	"	10	470
12	"	"	30	478
13	"	80	3	437
14	アセトニトリル	-20	3	509
15	"	-40	5	459

以上のように明らかに超音波処理により電導度の向上が認められた。

- 15 -

実施例No	媒体	温度 (℃)	超音波照射時間 (分)	電導度 (S/cm)
19	プロピレンカーボネート	40	10	60
20	"	室温	3	59

以上のように明らかに電導度の向上が認められた。

## 実施例 21-26

重合例 1 で得られたフィルムを延伸配向処理したものは延伸倍率 2.0 倍で電導度  $1,125 \text{ S/cm}$  であった。このものを実施例 1 の超音波発振器を用いて超音波処理を行った。この結果を以下に示す。

- 17 -

## 実施例 16-18

重合例 2 で得られたフィルムをそのまま実施例 1 の超音波発振器を用いて超音波処理した。

実施例No	媒体	温度 (℃)	超音波照射時間 (分)	電導度 (S/cm)
16	プロピレンカーボネート	40	10	409
17	"	80	3	374
18	水	25	10	450

以上のように明らかに電導度の向上が認められた。

## 実施例 19-20

重合例 3 で得られたフィルムをそのまま、実施例 1 の超音波発振器を用いて超音波処理した。

- 16 -

実施例No	媒体	温度 (℃)	超音波照射時間 (分)	電導度 (S/cm)
21	プロピレンカーボネート	40	10	1,322
22	アセトニトリル	室温	3	1,229
23	"	"	30	1,261
24	"	80	3	1,153
25	"	-20	3	1,229
26	"	"	10	1,218

以上のように延伸配向処理後の超音波処理でも明らかに電導度の向上が認められた。

## 実施例 27

500 ml のセパラブルフラスコに陽極として表面研磨したガラス状カーボン板（東海カーボン製 GC-20）、陰極として白金ホイルを用いて、蒸

- 18 -

留したてのプロピレンカーボネート 400 ml、水 4 ml の混合溶液、テトラメチルアンモニウムヘキサフルホスフェート 5.26 g (0.024 モル) を入れ、窒素ガスを導入し脱酸素を行った。その後ピロール 1.61 g (0.024 モル) を入れた。-20℃ に冷却し窒素気流下、プランソン製 B 220H 型 (45 KHz, 180W) 超音波発振器を用いて超音波を照射しながら電流密度 0.125 mA/cm で 8 時間、電解酸化重合を行った。重合終了後生成した 8 μm のフィルムを陽極板から剥離し、アセトニトリルで洗浄し、乾燥した。このものの電導度は 610 S/cm であった。このものは 2.7 倍の延伸が可能であり、超音波下での延伸後の電導度は 2,340 S/cm に達した。

特許出願人 工業技術院長